

WEST

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 12, 1998

PUB-NO: JP410120994A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10120994 A

TITLE: CURING TYPE TACKY ADHESIVE SHEET AND JOINING OF MEMBER

PUBN-DATE: May 12, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKASUGA, AKIRA

FUKUI, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

APPL-NO: JP08280779

APPL-DATE: October 23, 1996

INT-CL (IPC): C09 J 7/02; C09 J 5/02; C09 J 133/06; C09 J 163/00; C08 F 2/50; C08 G 59/68

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tacky adhesive sheet capable of being easily and surely cured by the addition of active energy to enhance the adhesive strength by compounding an adhesive polymer, an epoxy group-containing resin and an epoxy group ring-opening reaction-inducing compound and subsequently shaping the mixture into the sheet.

SOLUTION: This curing type tacky adhesive sheet capable of being cured by the addition of activation energy comprises an adhesive polymer, an epoxy group-containing resin (e.g. a bisphenol A epoxy resin) and a compound for inducing the ring-opening reaction of the epoxy groups, such as a photo-cationic reaction-initiator for opening the rings of the epoxy groups, [e.g. bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphineoxide]. Therein, the haze value of the adhesive sheet is <math>\leq 15\% per 100 μm of the thickness of the adhesive sheet. The adhesive polymer is obtained e.g. by subjecting a photopolymerizable composition containing an acrylic monomer (e.g. 2-ethylhexyl acrylate) to a photo-radical polymerization. The curing type adhesive sheet is obtained e.g. by coating a substrate sheet with the mixture of the components and subsequently drying the coated sheet.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 12, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-328689
DERWENT-WEEK: 199830
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curing type hardenable pressure-sensitive adhesive sheets - contain pressure-sensitive adhesive polymer, resin with epoxy group and compound inducing ring opening reaction of epoxy groups

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SEKISUI CHEM IND CO LTD

CODE

SEKI

PRIORITY-DATA: 1996JP-0280779 (October 23, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 10120994 A</u>	May 12, 1998		010	C09J007/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10120994A	October 23, 1996	1996JP-0280779	

INT-CL (IPC): C08 F 2/50; C08 G 59/68; C09 J 5/02; C09 J 7/02; C09 J 133/06; C09 J 163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10120994A
BASIC-ABSTRACT:

In a curing type hardenable pressure-sensitive adhesive sheet containing a pressure-sensitive adhesive polymer, a resin bearing an epoxy group and a compound inducing ring opening reaction of epoxy groups capable of being cured by application of activation energy, the improvement comprises that the sheet has a haze of up to 15% per 100 μ sheet thickness.

Also claimed is an adhesion method for parts.

Preferably the pressure-sensitive adhesive polymer is typically of acrylic polymers, especially ones obtained by radical photopolymerisation of a photopolymerisable composition containing an acrylic monomer and a compound inducing ring opening reaction of epoxy groups cationic photoreaction polymerisation initiators capable of ring opening reaction of epoxy groups.

USE - The curing type hardenable pressure-sensitive adhesive sheets are useful for building materials, household electric appliance parts and car members, especially those requiring durability.

ADVANTAGE - The curing type hardenable pressure-sensitive adhesive sheets have excellent initial pressure-sensitive adhesion strength under ordinary conditions and thus excellent tack adhesion properties and can increase the adhesion strength easily and surely after adhesion. The adhesion method is easy.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CURE TYPE HARDEN PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE SHEET CONTAIN PRESSURE
SENSITIVE ADHESIVE POLYMER RESIN EPOXY GROUP COMPOUND INDUCE RING OPEN REACT EPOXY
GROUP

DERWENT-CLASS: A14 A21 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E3; A11-C01D; A11-C02; A12-A01A; A12-A05C; G03-B02E2; G03-B04;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0546U; 0745U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0260*R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 ; H0000 ; H0022 H0011
; H0033 H0011 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; K9847*R K9790 ; P0088 Polymer
Index [1.2] 018 ; R00745 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63
D91 F41 F89 ; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86 F71 ; H0022
H0011 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; K9869 K9847 K9790 ; P0088 Polymer Index
[1.3] 018 ; ND07 ; ND01 ; Q9999 Q6826*R ; Q9999 Q7330*R ; Q9999 Q7681*R ; Q9999 Q9234
Q9212 ; Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B5287 B5276 ; N9999 N5721*R ; B9999 B4295 B4240 ;
K9870 K9847 K9790 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9574 K9483 ; K9712 K9676 ; N9999 N7192 N7023
; Q9999 Q7818*R ; K9698 K9676 ; K9745*R ; Q9999 Q6677 Q6644 ; K9483*R ; K9676*R ; B9999
B5301 B5298 B5276 ; B9999 B3189 ; N9999 N7158 N7034 N7023 Polymer Index [1.4] 018 ; D11
D10 D19 D18 D32 D76 D50 D95 F20 P* 5A O* 6A ; C999 C077 C000 ; C999 C293 Polymer Index
[2.1] 018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; K9790*R
; K9869 K9847 K9790 ; K9847*R K9790 Polymer Index [2.2] 018 ; R00470 G1161 G1150 G1149
G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32 F30 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22
D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A ; H0022 H0011 ; P1898*R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22
D42 D76 F34 F47 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; K9790*R ; K9869 K9847 K9790
; K9847*R K9790 ; P0475 Polymer Index [2.3] 018 ; ND07 ; ND01 ; Q9999 Q6826*R ; Q9999
Q7330*R ; Q9999 Q7681*R ; Q9999 Q9234 Q9212 ; Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B5287 B5276 ;
N9999 N5721*R ; B9999 B4295 B4240 ; K9870 K9847 K9790 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9574
K9483 ; K9712 K9676 ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999 Q7818*R ; K9698 K9676 ; K9745*R ; Q9999
Q6677 Q6644 ; K9483*R ; K9676*R ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B3189 ; N9999 N7147
N7034 N7023 ; B9999 B4386 B4240 ; B9999 B4988*R B4977 B4740 Polymer Index [2.4] 018 ;
D61*R ; A999 A179 A157 ; K9643 K9621 Polymer Index [3.1] 018 ; P0884 P1978 P0839 H0293
F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 E21 E00 ; S9999 S1285*R Polymer Index [3.2] 018
; ND07 ; ND01 ; Q9999 Q6826*R ; Q9999 Q7330*R ; Q9999 Q7681*R ; Q9999 Q9234 Q9212 ;
Q9999 Q9289 Q9212 ; B9999 B5287 B5276 ; N9999 N5721*R ; B9999 B4295 B4240 ; K9870 K9847
K9790 ; B9999 B5243*R B4740 ; K9574 K9483 ; K9712 K9676 ; N9999 N7192 N7023 ; Q9999
Q7818*R ; K9698 K9676 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; N9999 N7158 N7034 N7023 ; N9999 N7090
N7034 N7023 ; K9712 K9676 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-101453

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120994

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 J	7/02	C 0 9 J	7/02 Z
	5/02		5/02
	133/06		133/06
	163/00		163/00
// C 0 8 F	2/50	C 0 8 F	2/50

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-280779

(22) 出願日 平成8年(1996)10月23日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 中寿賀 章

京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化

学工業株式会社内

(72) 発明者 福井 弘司

京都市南区上鳥羽上臈子町2-2 積水化

学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着シート及び部材の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 常態においては優れた初期粘着力を有するので仮着性に優れており、接着後に接着強度を容易にかつ確実に高め得る硬化型粘接着シートを提供する。

【解決手段】 アクリル系ポリマーなどの粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する樹脂と、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物とを含み、シートの厚み100 μ mあたりの粘着シートとしてのヘイズ値が15%以下であり、常態においては、粘着シートとして用いることができ、活性化エネルギーを付与することによりエポキシ基を開環させる重合反応により硬化させ得る硬化型粘接着シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及び前記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化し得る硬化型粘着シートであって、

前記粘着シート中の厚み100 μ mあたりの粘着シートとしてのヘイズ値が15%以下であることを特徴とする硬化型粘着シート。

【請求項2】 前記粘着性ポリマーが、アクリル系ポリマーである請求項1に記載の硬化型粘着シート。

【請求項3】 前記アクリル系ポリマーが、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物をラジカル重合させて得られたものである請求項2に記載の硬化型粘着シート。

【請求項4】 前記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が、エポキシ基を開環させる光カチオン反応重合開始剤である請求項1～3の何れかに記載の硬化型粘着シート。

【請求項5】 請求項1～4の何れかに記載の硬化型粘着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前に、または貼り合わせ後に、上記硬化型粘着シートに活性化エネルギーを付与し、エポキシ基を開環させる重合反応により硬化型粘着シートを硬化させる工程を含むことを特徴とする部材の接合方法。

【請求項6】 前記活性化エネルギーが、360nm未満の波長領域であり、光強度が5mW/cm²以上の紫外線である請求項5に記載の部材の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化型粘着シート及び部材の接合方法に関し、より詳細には、常態では粘着性を有し、貼付前または貼付後に活性化エネルギーを付与することにより硬化され得る硬化型粘着シート並びに該硬化型粘着シートを用いた部材の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系粘着剤は、耐熱性、耐候性、耐油性などに優れており、粘着力及び凝集力等の粘着特性にも優れているので、粘着テープ、両面粘着テープ、粘着シート、シーラント類などの粘着加工製品に広く使用されている。

【0003】しかしながら、上記粘着加工製品は、感圧性粘着力すなわち粘着性を発現させるために、粘着剤層が柔らかく設計されている。従って、接着剤のように高い剥離抵抗を発現することはできず、車両用鋼板、住宅、建築部材などに対する補強材の接合などのように、高い接合強度が求められる用途に用いることはできなかった。

【0004】そこで、上記のような用途に用い得るものとして、粘着剤の簡便な作業性と、接着剤並みの高度な

接合強度や被膜強度を併せ持つ、いわゆる粘着剤が提案されている。例えば、特開平2-272076号公報には、アクリル酸エステルモノマーとエポキシ樹脂とを含む光重合性組成物からなる感圧熱硬化性接着剤を用いた接着テープが開示されている。すなわち、上記光重合性組成物に光を照射してアクリル酸エステルモノマーを重合し、粘着性を発現させて被着体への粘着を可能とし、粘着後に加熱によりエポキシ樹脂を硬化させて強固な接着力を得ることを可能とする接着テープが開示されている。

【0005】しかしながら、特開平2-272076号公報に記載の方法では、エポキシ樹脂を硬化させて強固な接着力を得るのに熱を利用しているため、プラスチック等の耐熱性に劣る材料を被着体として用いることができなかった。すなわち、被着体の材質が制限されるという問題があった。

【0006】他方、特公表5-506465号公報には、アクリル酸エステルモノマーのようなラジカル光重合成分と、エポキシ化合物のようなカチオン光重合成分と、有機金属錯塩開始剤とを含む感圧性接着剤組成物が開示されている。この感圧性接着剤組成物は、接着物の強度を高めるために提案されているものではなく、感圧接着剤を製造する工程において紫外線を照射して、上記ラジカル光重合成分及びカチオン光重合成分の何れをも重合させている。すなわち、重合反応は感圧性接着剤を例えばシート状などに成形した際に完了しており、予め十分な強度を有するように構成されている。従って、被着体に接合する際には、感圧性接着シート自体の強度は高いものの、それ以上の接着強度の向上はもはや見込めない。

【0007】他方、エポキシ樹脂系接着剤は、その接着硬化物が、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性、耐薬品性などにおいて優れており、接着強度が高く、金属、プラスチックまたはガラスなどの広範な材料を接着することができる。従って、従来、エポキシ樹脂系接着剤は、様々な接合用途において広く使用されている。

【0008】しかしながら、エポキシ樹脂系接着剤は、常温においては液状であるため、接着剤塗布時に塗布ムラが生じたり、過剰に塗布した際に接着剤の染み出しにより接合部分の外観が損なわれたり、一度塗布した面に再度塗布し直すことが困難であるという問題があった。

【0009】上記のような問題を解決するために、エポキシ樹脂系接着剤を予めシートまたはフィルム状に成形されたものが知られている（特開昭60-173076号公報）。しかしながら、従来のシート状エポキシ接着剤は、常温において固形であり、硬いため、初期粘着力が低く、仮止め性を有しないため接合時の作業性が十分でないという問題があった。

【0010】また、シート状エポキシ接着剤は、被着体に対する密着性をほとんど有しないため、高温高压プレ

スのような過酷な接着加工条件を選択しなければならなかった。従って、このような加工条件に耐えることができない被着体や接合部材に適用することができなかった。

【0011】シート状エポキシ接着剤において、硬化前の粘着力と凝集力を高めるために、常温で液状または半液状のエポキシ化合物と粘着性ポリマーとを複合することが考えられる。しかしながら、この場合には、複合される粘着性ポリマーの特性によっては、後工程においてエポキシ接着剤成分を硬化させようとしても、硬化が十分に進行しないという問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常態においては初期粘着力に優れており粘着シートとして簡単に用いることができ、貼付前または貼付後に極めて簡単にかつ確実に硬化させ得る硬化型粘接着シート及び該硬化型粘接着シートを用いた部材の接合方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する樹脂と、活性化エネルギーが付与された際にエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基を開環させる反応を誘発する化合物とを含み、活性化エネルギーを与えてエポキシ基を開環させて硬化させるように硬化型粘接着シートを構成すれば、常態においては粘着シートとして用いることができ、活性化エネルギーにより硬化させて高接着強度の接着硬化物を得ることができることを見出した。また、上記硬化型粘接着シートにおいて、該シートの厚み100 μ mあたりの粘着シートとしての

ヘイズ値を特定の値以下とすれば、初期粘着力及び、硬化後の接着強度の双方において優れた粘接着シートを得ることができることを見出し、本発明を成すに至った。

【0014】すなわち、請求項1に記載の発明は、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及び前記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化する硬化型粘接着シートであって、上記シートの厚み100 μ mあたりの粘着シートとしてのヘイズ値が15%以下であることを特徴とする硬化型粘接着シートである。

【0015】請求項2に記載の発明においては、上記粘着性ポリマーが、アクリル系ポリマーにより構成される。また、請求項3に記載の発明では、上記アクリル系ポリマーは、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、光ラジカル重合させることにより得られたものである。

【0016】また、請求項4に記載の発明に係る硬化型粘接着シートは、請求項1～3に記載の硬化型粘接着シートにおいて、上記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が、光カチオン反応重合開始剤により構成されてい

ることを特徴とする。

【0017】請求項5に記載の発明に係る部材の接合方法では、請求項1～4の何れかに記載の硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる部材の接合方法であって、被着体に接合部材を貼り合わせる前に、または貼り合わせ後に、上記硬化型粘接着シートに、活性化エネルギーを付与し、エポキシ基を開環させる重合反応により上記硬化型粘接着シートを硬化させる工程を含むことを特徴とする。

【0018】請求項6に記載の発明では、上記部材の接合方法において、活性化エネルギーとして、360nm未満の波長を有し、かつ光強度が5mW/cm²以上の紫外線が用いられる。

【0019】以下、本発明の詳細を説明する。

ヘイズ値

本発明に係る硬化型粘接着シートの特徴は、上記のように、厚み100 μ mあたりの粘着シートとしてのヘイズ値が15%以下とされていることにある。なお、このヘイズ値は、JIS K 7105に準じて測定された粘着シートの厚み100 μ mあたりの測定値をいうものとする。

【0020】本発明において、上記粘着性ポリマーは、複合されるエポキシ基を有する樹脂との相溶性が良好であることが好ましく、この相溶性の指標となる硬化前のヘイズ値が粘着シートの厚み100 μ mあたり15%以下、好ましくは10%以下とされている。ヘイズ値が15%を超えると、エポキシ基を有する樹脂の硬化反応において、反応が進行したとしても、粘着性ポリマーと硬化したエポキシ樹脂とが分離した状態となってくるため、シート全体の硬化が十分なものとならず、いわゆる弾性率の上昇が小さくなり、十分な接着強度を発現し得なくなる。

【0021】すなわち、本発明は、粘着性ポリマーとエポキシ基を有する樹脂とを複合化して、粘着性ポリマーにより十分な初期粘着力を発現させると共に、両者をヘイズ値が上記特定の値以下となるように複合化させることにより、硬化後の弾性率の上昇及び接着強度の向上を図ったことに特徴を有する。

【0022】硬化型粘接着シートの厚み

本発明に係る硬化型粘接着シートの厚みは特に限定されるわけではないが、通常、10～3000 μ mの範囲が好ましい。10 μ mより薄い場合には、光や熱などの活性化エネルギーをわずかに与えた場合でも、硬化速度が速くなり過ぎ、貼り合わせ前に活性化エネルギーを付与した場合には十分な初期粘着力を得られないことがある。

【0023】また、一般に、ヘイズ値が100%に達すると、光が透過しなくなる。他方、硬化型粘接着シートの厚みが1500 μ mを超えると、実質的にヘイズ値が100%に達する。従って、例えば、活性化エネルギー

として光を用いる場合には、硬化型粘接着シートの厚みが厚くなり過ぎると、光が届き難い部分で硬化の進行が十分に進まなくなる。従って、好ましくは、活性化エネルギーとして光を照射する場合、硬化型粘接着シートの両面から光を照射すればよいが、その場合であっても、シートの厚みが3000 μ mを超えると、厚み方向中央部分において硬化が十分に進行しないことがある。

【0024】粘着性ポリマー

本発明において、上記粘着性ポリマーは、硬化型粘接着シートに初期粘着力を与え、粘着シートとして用いることを可能とするために用いられている。

【0025】粘着性ポリマーは、上記エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物とマクロ相分離を起こさず、かつ粘接着シートのヘイズ値が厚み100 μ mあたり15%以下である条件を満たし得る限り、これらと相溶性を有するものであってもよく、非相溶性のものであってもよい。ここで、マクロ相分離とは、粘着性ポリマーが、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物と完全に相分離する現象をいい、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂またはエポキシ基の開環反応を誘発する化合物の何れかまたは全てが透明性のある状態で分離する状態をいい、ミクロ相分離による単に白濁しただけの状態とは異なる状態をいうものとする。

【0026】本発明において用い得る粘着性ポリマーについては、上記のようにエポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物とマクロ相分離を起こすものでなく、かつ粘接着シートのヘイズ値が厚み100 μ mあたり15%以下である条件を満たし得る限り、従来より粘着剤を構成するのに用いられている適宜の高分子量ポリマーを用いることができる。このような粘着性ポリマーの例としては、アクリル系ポリマー、ポリエステル類、ポリウレタン類、シリコン類、ポリエーテル類、ポリカーボネート類、ポリビニルエーテル類、ポリ塩化ビニル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリイソブチレン類などを挙げることができ、また、粘着性ポリマーは、これらのポリマーの主成分としてのモノマーを含む共重合体であってもよい。

【0027】粘着性ポリマーの分子量は大きいものが好ましく、その重量平均分子量は10万～500万の範囲が好ましく、より好ましくは、20万～300万、さらに好ましくは60～200万である。粘着性ポリマーの重量平均分子量が10万未満の場合には、硬化型粘接着シートの凝集力が不足し、貼付時に糸引きを生じて剥離することがあり、500万を超えると、粘着性ポリマーとエポキシ基を有する樹脂とを含む組成物の粘度が高くなり、シート成形できなくなることがある。

【0028】上述した種々のポリマーの中でも、従来より優れた初期粘着力を発揮するために粘着剤の主成分として慣用されており、かつ粘着物性の制御が容易である

ため、請求項2に記載のようにアクリル系ポリマーを用いることが好ましい。

【0029】上記アクリル系ポリマーの構造については特に限定はされず、例えば、単体重合体構造、ランダム共重合体構造、ブロック共重合体構造、交互共重合体構造、立体規則性構造、多分岐構造、星形構造、樹状構造、ラダー構造、環状構造、ヘリックス構造など、任意である。

【0030】上記アクリル系ポリマーのより好ましい例としては、(メタ)アクリル酸エステルからなるユニットをアクリル系ポリマー中に20重量%以上含む重合体であり、アルキル基の炭素数1～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)の重合体または共重合体が挙げられる。

【0031】また、上記共重合体としては、アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と、該アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有するビニルモノマー(b)との共重合体が挙げられる。このような共重合体の製造方法は特に限定されず、ラジカル重合、アニオン重合、配位重合、光重合などの公知の方法により製造され得る。

【0032】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレートなどを例示することができる。

【0033】上記ビニルモノマー(b)としては、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有する化合物であれば特に限定されないが、硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を高めるためには、硬化型粘接着シートに含まれているエポキシ基と非反応性のビニルモノマーが好ましい。

【0034】上記のような観点から、アクリル酸、メタクリル酸のようなカルボキシル基含有ビニルモノマーや酸無水骨格を有する無水マレイン酸などのビニルモノマーを用いることは好ましくはない。

【0035】上記ビニルモノマー(b)の例としては、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルタニル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジンなどを挙げることができる。

【0036】より好ましくは、上記粘着性ポリマーとして、請求項3に記載のように、アクリル系モノマーを含む光重合性組成物を光ラジカル重合させて得られた

アクリル系ポリマーが用いられる。この場合には、光重合性組成物に、光を照射することにより光ラジカル重合でアクリル系ポリマーが得られる。従って、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物と共に、上記アクリル系ポリマー及び光ラジカル重合開始剤を光重合性組成物中に含有させておけば、光を照射することにより、容易に本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができる。

【0037】また、後述するように、上記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物として光カチオン反応重合開始剤を用いた場合には、硬化型粘接着シートの硬化についても光を照射することにより行い得る。すなわち、光を照射するという単一の手法を採用するだけで、上記光重合性組成物から本発明に係る硬化型粘接着シートを得ることができるだけでなく、さらに、使用に際しての硬化型粘接着シートの硬化も果たし得る。もっとも、この場合には、光ラジカル重合によりアクリル系ポリマーを形成する際に照射する光と、硬化型粘接着シートを硬化させる際に照射する光とは、波長領域の異なるものを用いることが必要である。

【0038】また、エポキシ基を開環させる反応を誘発するには、上記光ラジカル重合の場合よりも大きなエネルギーを必要とする。従って、より好ましくは、上記光ラジカル重合に際しては、360nm以上の波長領域の光を照射して光ラジカル重合を行い、エポキシ基の開環反応を誘発する場合には、360nm未満の波長の光を用いることが望ましい。

【0039】360nm以上の波長領域の光により活性化される上記光ラジカル重合開始剤としては、360nm以上の波長の光により活性化されるものでなくてはならず、また、360nm未満の光でエポキシ基の開環反応を誘発する化合物へのエネルギー移動を起こさない化合物が好ましい。このような光ラジカル重合開始剤の好ましい例としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどのケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドなどを挙げることができる。

【0040】上記光重合開始剤の例の中でも、特に、350nmを超える波長領域の光に対する吸光係数が高いアシルフォスフィンオキシド、アシルフォスフォナート、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドが好

ましい。

【0041】上記光ラジカル重合において光照射に用いるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。

【0042】エポキシ基を有する樹脂

本発明の硬化型粘接着シートにおいて用いられる上記エポキシ基を有する樹脂は、活性化エネルギーが付与された場合にエポキシ基の開環反応を誘発する化合物の作用により、開環重合し、硬化型粘接着シートを硬化させるために用いられている。

【0043】上記エポキシ基を有する樹脂としては、エポキシ基を含有する樹脂であれば特に限定されない。例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物等が挙げられる。

【0044】上記エポキシ基を有する樹脂としては、25℃における粘度が500~10万cps以下であるような比較的流動性の高いものが好ましい。粘度が500cps未満の場合には、粘接着シートの硬化前の凝集力が不足することがあり、10万cpsを超えると、粘着性ポリマーの複合体としては硬くなり過ぎて初期粘着力が劣化することがある。

【0045】エポキシ基の開環反応を誘発する化合物

本発明の硬化型粘接着シートでは、上記エポキシ基を有する樹脂のエポキシ基を開環反応させて重合させることにより、硬化が進行する。このエポキシ基の開環を誘発するために、上記のようにエポキシ基の開環反応を誘発する化合物が配合されており、このような化合物としては、活性化エネルギーを付与することによりエポキシ基の開環を誘発する任意の化合物が用いられる。

【0046】なお、上記活性化エネルギーとしては、紫外線などの光、電子線、X線、高周波電流、熱など適宜の活性化エネルギーを利用することができ、用途、被着体の種類などに応じて選択し得る。好ましくは、耐熱性が低い合成樹脂などからなる被着体に適用することができるため、活性化エネルギーとしては光が用いられ、特に、360nm未満の紫外線は、そのエネルギー強度が大きいので、エポキシ基の開環を速やかに進行させる。

【0047】光によりエポキシ基の開環反応を誘発する化合物としては、例えば、紫外線などの光によりエポキシ基を開環させる反応を誘発する化合物として、オニウム塩類、有機金属錯体類などを挙げることができる。上記オニウム塩類としては、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩を挙げることができる。また、有機金属錯体類としては、例えば、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体などを挙げることができる。より好ましくは、諸

求項4に記載のように、エポキシ基を開環させる反応を誘発する化合物として光カチオン反応重合開始剤が用いられる。

【0048】上記光カチオン重合触媒としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などを挙げることができる。より具体的には、例えば、オプトマーSP-150（旭電化工業社製）、オプトマーSP-170（旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD-1012（サートマー社製）などの市販の化合物を用いることができる。

【0049】上記光照射に用いられるランプとしては、波長360nm以下に発光分布を有するものが用いられ、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。この場合、表層だけの硬化を防止し、内部硬化を実現するには、320nm以下の光をカットして照射してもよい。

【0050】本発明において、上記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物としては、上述した活性化エネルギーの種類に応じて適宜の化合物が用いられ、例えば、活性化エネルギーが熱の場合には、熱によりプロトンまたは炭素カチオンを発生する化合物であれば特に限定されず、無機酸-塩基錯体、ルイス酸-塩基錯体などを用いることができる。

【0051】配合割合

本発明に係る硬化型粘接着シートにおいて、上記粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する樹脂との配合割合は、上記ヘイズ値の条件を満たす限り、目的とする初期粘着力及び硬化後の接着強度に応じて適宜定められ、特に限定されるものではないが、好ましくは、粘着性ポリマー100重量部に対し、エポキシ基を有する樹脂が10～300重量部の割合で配合される。

【0052】エポキシ基を有する樹脂の配合割合が10重量部未満の場合には、活性化エネルギーを付与して硬化させたとしても、十分な接着強度を得ることができないことがあり、300重量部を超えると、粘着性ポリマーの相対的な配合割合が低下し、十分な初期粘着力を得ることができないことがある。

【0053】また、上記エポキシ基の開環を誘発させる化合物については、その種類によっても異なるため、配合割合については、特に限定されるものではないが、例えば、上記光カチオン重合触媒を用いる場合には、粘着性ポリマー100重量部に対し、0.01～5重量部の範囲とすることが好ましい。光カチオン重合触媒の配合割合が0.01重量部未満の場合には、光を照射したとしても、エポキシ基の開環反応を十分に進行させることができないことがあり、接着強度の高い接着硬化物を得ることができないことがあり、5重量部を超えて配合し

たとしても、エポキシ基を有する樹脂の硬化を進行する作用はそれ以上高まらず、初期粘着力が低下することがある。

【0054】また、本発明に係る硬化型粘接着シートでは、上記粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環を誘発する化合物の他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂、増量剤等を適宜配合してもよい。

【0055】例えば、本発明の硬化型粘接着シートの粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系またはC9系の石油樹脂、クロマン樹脂等の粘着付与樹脂を添加してもよい。

【0056】特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発現させることができるという点で、ロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。また、塗工性を向上させる目的で、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー等の増量剤等を添加してもよい。

【0057】さらに、粘接着シートとした場合に高強度の剪断接着力を付与する目的で、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等を添加してもよい。

【0058】上記ガラス繊維を配合する場合、繊維状のチップを組成物中に添加することが可能であるが、ガラス繊維に上記光重合性組成物などを含浸して重合することにより、非常に高強度の剪断接着力を得ることができる。

【0059】硬化型粘接着シートの製造

本発明に係る硬化型粘接着シートの製造方法については特に限定されるものではなく、ホットメルト法、キャストイング塗工法、UV重合法などの様々な方法を用いることができ、例えば、キャストイング塗工法では、上記粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ基の開環反応を誘発する化合物を配合し、必要に応じて粘着付与樹脂等を加えてなる樹脂組成物を適宜の方法でシート状に成形する方法、あるいは上記UV重合法としては、光ラジカル重合によりアクリル系ポリマーを得るためのアクリル系モノマー、光ラジカル重合開始剤、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ開環反応を誘発する化合物を含む光重合性組成物をシート状に成形すると共に、成形前または成形後に光を照射してアクリル系モノマーを光ラジカル重合しアクリル系ポリマーとする方法など、適宜の方法を用いることができる。

【0060】上記UV重合法は無溶剤方式であり、製造

時に爆発などの危険性がなく、かつ光の照射条件を制御することにより分子量200万以上の超高分子量の粘性ポリマーをシート内に容易に形成し得る。従って、比較的低分子量のエポキシ樹脂を複合化したとしても、凝集力及び初期粘着力に優れた粘接着シートを提供し得るので、上記種々の製造方法の中でも、UV重合法が好ましい。

【0061】上記UV重合法により本発明に係る硬化型粘接着シートを製造する際の好ましい例を挙げると、アルキル基の炭素数が1~14である(メタ)アクリレートモノマー、(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニルモノマーと、360nm以上の波長領域の光により活性化される光ラジカル重合開始剤と、エポキシ基を有する樹脂と、300nm~360nmの波長の光でエポキシ基の開環反応を誘発する化合物とを混合してなる光重合性組成物を用意し、360nm以上の波長領域の光を照射して光ラジカル重合により粘性ポリマーをシート中に形成してなる硬化型粘接着シートを製造する方法が挙げられる。このようにして得られた硬化型粘接着シートでは、エポキシ基を有する樹脂と、300~360nmの波長の光でエポキシ基の開環反応を有する化合物が未反応のまま残存することになる。よって、硬化型粘接着シートを貼り合わせる直前または貼り合わせ後に、300~360nmの波長の光を照射することにより容易に硬化させることができる。例えば、300~360nmの波長の光を照射する前のシート中のエポキシ基含有量が0.0001~0.01mol/gの硬化型粘接着シートを得た場合、照射する光の波長及び強度によっても異なるが、照射直後にエポキシ基の添加率が0~30%の場合、25℃で7日間養生すると、シート中のエポキシ基の転化率は50~100%の範囲とすることができる。

【0062】また、本発明に係る硬化型粘接着シートは、例えば、被着体に接合部材を貼り合わせるに際し、その間に介在させて接着するために、そのままの形態で両面粘着テープのように用いられるものであってもよく、あるいは合成樹脂フィルムや布等の適宜の基材の少なくとも一面に粘着剤層として形成されているものであってもよい。

【0063】上記基材としては、レーヨン系もしくはセルロース系などの各種不織布、ポリエチレン、ポリエステル、セロハン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミドなどの各種合成樹脂よりなるフィルムもしくはシート、発泡ポリエチレン、発泡ウレタン、ネオプレン発泡体、発泡塩化ビニルなどの各種発泡体、ポリスチレン、ABS、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの各種合成樹脂よりなる樹脂板、鋼、ステンレス、銅、アルミニウムなどの各種金属からなるシートもしくは板、ガラス、木材、紙、布などを用いることができ、特に限定されるものではない。また、基材の形状につい

ても、シート状や板状などの薄いものに限られず、角柱状、棒状、球状、非球面表面を有する形状など任意である。

【0064】部材の接合方法

請求項5に記載の発明に係る部材の接合方法では、上述した請求項1~4の何れかに記載の硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前に、または貼り合わせ後に活性化エネルギーを付与して、粘接着シートを硬化させることを特徴とする。この場合、好ましくは、「貼り合わせる前」とは、貼り合わせる前であって、活性化エネルギーの付与によりエポキシ基を有する樹脂の硬化が完了する前をいうものとする。活性化エネルギーの付与により、エポキシ基を有する樹脂の硬化が完了すると、硬化型粘接着シートが硬くなりすぎ、十分な初期粘着力を得られないことがある。

【0065】請求項5に記載の発明において、上記活性化エネルギーについては、特に限定されず、前述したように、光や熱などの任意のエネルギーを用いることができる。もっとも、耐熱性の弱い合成樹脂などからなる被着体や接合部材を貼り合わせる場合には、光を用いることが望ましく、それによって被着体や接合部材の熱劣化を防止することができる。あるいは、光による劣化が生じ易い被着体や接合部材を貼り合わせる場合には、活性化エネルギーとして、熱を用いることが好ましい。

【0066】本発明のより好ましい例では、上記活性化エネルギーとして光が用いられ、その場合、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物として、前述した光カチオン反応重合開始剤が用いられる。この場合、粘性ポリマーとして、請求項3に記載のようにアクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を光ラジカル重合させて得られたもので構成した場合には、上記光重合性組成物に光を照射し、アクリル系ポリマーを得る工程、並びに硬化型粘接着シートの使用に際して硬化を進行させる工程の何れをも光の照射により行うことができる。

【0067】また、活性化エネルギーとして、光を用いる場合、好ましくは、請求項6に記載のように、360nm未満の波長を有し、かつ光強度が5mW/cm²以上の紫外線が用いられる。360nmを超える波長の光では、エネルギー強度が十分でないため、硬化に時間を要することがあり、5mW/cm²未満の光強度の紫外線を用いた場合にも、同様に、硬化に長時間を必要とすることがある。

【0068】なお、接合部材を被着体に接合するに先立ち、光を照射し、硬化型粘接着シートの硬化を進行させた場合には、接合部材や被着体に光が照射されないため、接合部材や被着体の光による劣化を防止することができる。従って、光の照射により劣化が生じ易い被着体や接合部材を接合する際には、上記のように予め硬化型粘接着シートに光を照射することが望ましい。また、被着体または接合部材の一方が光により劣化し易く、他方

は光により劣化し難い場合には、該他方の部材側に硬化型粘接着シートを貼り合わせて光を照射して、しかる後上記一方の部材に貼り合わせてもよい。

【0069】用途

本発明に係る硬化型粘接着シートは、種々の粘接着用途に用い得るが、硬化処理後に接着強度が増すため、十分な接着強度が要求される建材、家電製品用部材、自動車用部材などの耐久性の求められる用途に好適である。

【0070】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることに
により、本発明を明らかにする。

【0071】（実施例1）2Lセバابلフラスコ内で、2-エチルヘキシルアクリレート50g、N-ビニルピロリドン25g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）25g、光ラジカル重合開始剤としてビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド（チバガイギー社製、商品名：Irgacure1700）0.1g及び光カチオン重合触媒（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0072】上記光重合性組成物を表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に厚み300μmとなるように塗工し、さらに、塗工面を表面が離型処理された別の透明なポリエチレンテレフタレートフィルムで被覆した。このようにして得た積層体に400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を使用し、360nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、その光強度が1mW/cm²となるようにして、5分間照射し、硬化型粘接着シートを得た。

【0073】上記硬化型粘接着シートの厚み100μm当たりのヘイズ値を、JIS K7105に準じて測定したところ、0.2（％）であった。上記硬化型粘接着シートを25mm×25mmの寸法に切り出し、幅25mm、長さ100mm、厚さ2mmのステンレス板（SUS304、以下、被着体Aとする。）上に載置し、300nm～350nmの光強度が25mW/cm²となるように光を高圧水銀灯を用いて硬化型粘接着シートに60秒間照射し、さらに、その上に別の被着体Aを貼り合わせ、剪断接着力測定試験片（以下、試験片Aとする。）を得た。

【0074】また、上記硬化型粘接着シートを、幅25mm、長さ100mm、厚さ0.05mmのステンレス板（SUS304、以下、被着体Bとする。）の上に載置し、300nm～350nm未満の光強度が25mW/cm²となるような光を硬化型粘接着シートに60秒間照射し、さらにその上に、別の被着体Bを貼り合わせ、T型剥離力測定試験片（以下、試験片Bとする。）

を得た。

【0075】上記試験片A及び試験片Bを、貼り合わせ直後から5分経過した後に、初期接着強度として、試験片Aを用いて剪断接着力を、試験片Bを用いてT型剥離力をJIS Z 0237に準じて測定した。

【0076】また、貼り合わせから25℃で7日間養生した後に、養生後の接着強度として、試験片Aを用いて剪断接着力を、試験片Bを用いてT型剥離力を測定した。結果を下記の表1に示す。

【0077】（実施例2）2Lセバابلフラスコ内で、グリシジルメタクリレート25g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）75g、光ラジカル重合開始剤としてビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド0.10g及び光カチオン重合触媒（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0078】上記光重合性組成物を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、ヘイズ値0.1％の硬化型粘接着シートを作製し、評価した。結果を下記の表1に示す。

【0079】（実施例3）2Lセバابلフラスコ内で、グリシジルメタクリレート40g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート828）30g、エポキシ樹脂（新日本理化学社製、商品名：リカレジンBPO-60E）30g、光ラジカル重合開始剤としてビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド0.10g及び光カチオン重合触媒（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得た。

【0080】上記光重合性組成物を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、ヘイズ値2.0％の硬化型粘接着シートを作製し、かつ評価した。結果を下記の表1に示す。

【0081】（比較例1）2Lセバابلフラスコ内で、グリシジルメタクリレート40g、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート1004）30g、エポキシ樹脂（共栄社化学社製、商品名：エポライト400E）30g、光ラジカル重合開始剤としてビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド0.10g及び光カチオン重合触媒（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP-170）0.5gを均一になるまで攪拌混合した後、窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去し、光重合性組成物を得

た。

【0082】上記光重合性組成物を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、ヘイズ値15.7%の硬化型粘着シートを作製し、かつ評価した。結果を下記の表1に示す。

【0083】評価

*

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
(メタ)アクリルモノマー [重量部]	2-エチルヘキシルアクリレート	50			
	N-ビニルピロリドン	25			
	グリシジルメタクリレート		25	40	40
エポキシ樹脂 [重量部]	エポコート828	25	75	30	
	エポコート1004				30
	リカレジンBPO-60E			30	
	エポライト400E				30
光カチオン重合触媒 [重量部]	オプトマーSP-170	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化型粘着シートのヘイズ値		0.2	0.1	2.0	15.7
接着強度 (初期)	T型剥離力 [kg/2.5cm]	0.5	0.7	0.6	0.6
	剪断接着力 [kg/cm ²]	1.4	1.1	0.7	0.8
接着強度 (養生後)	T型剥離力 [kg/2.5cm]	1.0	1.1	1.0	0.6
	剪断接着力 [kg/cm ²]	9.5	11.6	17.0	0.5

【0085】表1から明らかなように、比較例1では、グリシジルメタクリレートと、エポキシ樹脂として、エポコート1004及びエポライト400Eを上記のように配合しているため、硬化型粘着シートの100μmあたりのヘイズ値が15.7%と高かったためか、光を照射し、7日間25℃で養生したとしても、T型剥離力及び剪断接着力の何れもがほとんど増加せず、従って十分な接着強度を得られないことがわかる。

【0086】これに対して、実施例1〜3では、光照射後25℃で7日間養生することにより、T型剥離力及び剪断接着力の何れもが著しく増大していた。従って、本発明に従って硬化型粘着シートのヘイズ値を15%以下とすることにより、初期粘着力に優れているだけでなく、硬化させることにより接着強度を大幅に高め得ることがわかる。

【0087】

【発明の効果】請求項1に記載の発明に係る硬化型粘着シートでは、粘着性ポリマー、エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ開環反応を誘発する化合物を含み、シートの厚み100μmあたりの粘着シートとしてのヘイズ値が15%以下であるため、粘着性ポリマーの作用により十分な初期粘着力が発揮されるだけでなく、活性化エネルギーの付与により確実に硬化されて接着強度の高い接着硬化物を得ることができる。

【0088】従って、請求項1に記載の発明に係る硬化※50

*下記の表1に、実施例1〜3及び比較例1における硬化型粘着シートの組成と、上記厚み100μmあたりのヘイズ値と接着強度とを併せて示す。

【0084】

【表1】

※型粘着シートを用いることにより、優れた初期粘着性を利用することにより仮止めなどの作業を容易に行うことができ、かつ貼り合わせ前または貼り合わせ後に活性化エネルギーを付与することにより、接着強度を著しく高め得るため、貼り合わせ部分の接合強度を効果的に高め得る。

【0089】しかも、請求項1に記載の発明に係る硬化型粘着シートでは、上記のように初期粘着力が優れているため、高温高压プレスや長時間加熱といった過酷な工程を実施せずともよいから、このような条件に耐え得ない被着体や接合部材の使用に好適に用いることができる。よって、広範な被着体や接合部材を接合するのに用いることができる。

【0090】また、請求項2に記載の発明では、上記粘着性ポリマーとしてアクリル系ポリマーが用いられているため、優れた初期粘着力を示し、かつ粘着物性の制御も容易となる。

【0091】請求項3に記載の発明によれば、上記アクリル系ポリマーが、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を光ラジカル重合させることにより得られているので、該光重合性組成物中に上記エポキシ基を有する樹脂及びエポキシ開環反応を誘発する化合物を配合しておくことにより、本発明に係る硬化型粘着シートを容易に得ることができる。加えて、上記エポキシ基を開環させる反応を誘発する化合物として、活性化エネルギー

ーとして光を用いるもの、例えば、光カチオン反応重合開始剤を用いる場合には、光重合性組成物を用意して硬化型粘接着シートを製造する工程から、硬化型粘接着シートを用いて接着し、硬化型粘接着シートを硬化させる工程に至るまで、光の照射という単一の手段を用いて行うことができる。

【0092】請求項4に記載の発明に係る硬化型粘接着シートでは、上記エポキシ基の開環反応を誘発させる化合物として、光カチオン反応重合開始剤を用いているため、貼り合わせの前に、あるいは貼り合わせ後に、光を照射するだけで、硬化型粘接着シートの硬化を進行させることができる。従って、例えば、耐熱性に問題のある合成樹脂などからなる被着体や接合部材の接合に好適に用いることができる。

【0093】請求項5に記載の発明に係る部材の接合方法では、本発明に係る硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前または貼り合わせ後に、

活性化エネルギーを付与して、エポキシ基を開環させる重合反応により硬化型粘接着シートを硬化させるので、本発明に係る硬化型粘接着シートの優れた初期粘着力を利用して貼り合わせを容易に行うことができるので、高温高圧プレスや長時間加熱といった過酷な接着加工条件を要せず接合作業を行い得る。しかも、活性化エネルギーの付与により、硬化型粘接着シートが速やかに硬化するため、接合部部分の接着強度を容易にかつ確実に高め得る。

10 【0094】請求項6に記載の発明に係る部材の接合方法では、活性化エネルギーとして、360nm未満の波長を有し、かつ光強度が5mW/cm²以上の紫外線を用いるため、上記エポキシ基を開環させる重合反応を光の照射により速やかに行うことができ、従って、硬化型粘接着シートの硬化をより一層速やかに進行させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08G 59/68

識別記号

FI
C08G 59/68

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the junction method of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet and a member, more, by the ordinary state, this invention has adhesiveness in a detail and relates to the junction method of the member using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and this hardened type pressure sensitive adhesive sheet which may be hardened by giving activation energy before pasting or after pasting at it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the acrylic binder is excellent in thermal resistance, weatherability, oil resistance, etc. and excellent also in adhesion properties, such as adhesion and cohesive force, it is widely used for adhesion processing products, such as an adhesive tape, a pressure sensitive adhesive double coated tape, a pressure sensitive adhesive sheet, and sealants.

[0003] However, in order for the above-mentioned adhesion processing product to make pressure-sensitive adhesive strength, i.e., adhesion, discover, the binder layer is designed softly. Therefore, high exfoliation resistance could not be discovered like adhesives and it was not able to use for the use asked for a high bonding strength like the junction of reinforcing materials to the steel plate for vehicles, a residence, the Building Department material, etc.

[0004] Then, the so-called adhesive having about the same advanced bonding strength and coat intensity as adhesives is proposed as the simple workability of a binder as what can be used for the above uses. For example, the adhesive tape using the pressure-sensitive thermosetting adhesive which becomes JP,2-272076,A from the photopolymerization nature constituent containing an acrylic-ester monomer and an epoxy resin is indicated. That is, the adhesive tape which irradiates light, carries out the polymerization of the acrylic-ester monomer to the above-mentioned photopolymerization nature constituent, is made to discover adhesiveness, enables adhesion to an adherend, and makes it possible to stiffen an epoxy resin by heating and to obtain firm adhesive strength after adhesion is indicated.

[0005] However, since heat was used for making JP,2-272076,A harden an epoxy resin by the method of a publication, and obtaining firm adhesive strength, material inferior to thermal resistance, such as plastics, was not able to be used as an adherend. That is, there was a problem that the quality of the material of an adherend was restricted.

[0006] On the other hand, the pressure sensitive adhesive constituent which contains a radical photopolymerization component like an acrylic-ester monomer, a cation photopolymerization component like an epoxy compound, and an organic metallic complex initiator in the Patent Publication table No. 506465 [five to] official report is indicated. This pressure sensitive adhesive constituent is proposed in order to raise the intensity of an adhesion object, it irradiates ultraviolet rays in the process which manufactures a pressure sensitive adhesive, and carries out the polymerization also of any of the above-mentioned radical photopolymerization component and a cation photopolymerization component. That is, it has completed, when a pressure sensitive adhesive is fabricated for example, in the shape of a sheet etc., and polymerization reaction is constituted so that it may have sufficient intensity beforehand. Therefore, although the intensity of the pressure-sensitive adhesion sheet itself is high in case it joins to an adherend, the improvement in the bond strength beyond it cannot be expected any longer.

[0007] On the other hand, epoxy resin adhesive is excellent in the adhesion hardened material in creep resistance, lightfastness, water resistance, thermal resistance, chemical resistance, etc., and its bond strength is high and it can paste up extensive material, such as a metal, plastics, or glass. Therefore, epoxy resin adhesive is conventionally used widely in various junction uses.

[0008] however, the time of application nonuniformity arising or applying epoxy resin adhesive superfluously in ordinary temperature, at the time of an adhesives application, since it is liquefied -- adhesives -- oozing out -- the appearance for a joint was spoiled and there was a problem that it was difficult to reapply to the field applied at once again

[0009] In order to solve the above problems, what was beforehand fabricated a sheet or in the shape of a film in epoxy resin adhesive is known (JP,60-173076,A). However, for the stiff reason, the conventional sheet-like epoxy adhesive was a solid in ordinary temperature, its initial adhesion was low, and since it did not have a tacking sex, it had the problem that the workability at the time of junction was not enough.

[0010] Moreover, since a sheet-like epoxy adhesive hardly had the adhesion to an adherend, it had to choose severe adhesion processing conditions like an elevated-temperature high-pressure press. Therefore, it was inapplicable to the adherend and joint material which cannot bear such processing conditions.

[0011] In a sheet-like epoxy adhesive, in order to heighten the adhesion and cohesive force before hardening, it is possible liquefied or to compound half-liquid-like an epoxy compound and adhesive polymer with ordinary temperature. However, even if

it was going to stiffen the epoxy adhesive component in the back process depending on the property of the adhesive polymer compounded in this case, there was a problem that hardening did not fully advance.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in initial adhesion in the ordinary state, can be used simple as a pressure sensitive adhesive sheet, and is to offer the junction method of the member using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and this hardened type pressure sensitive adhesive sheet which may be stiffened very simply and certainly before pasting or after pasting.

[0013]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that an invention-in-this-application person should attain the above-mentioned technical problem, adhesive polymer, The compound which induces the reaction to which ring breakage of the epoxy group of the resin which has an epoxy group, and the resin which has an epoxy group when activation energy is given is carried out is included. When the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was constituted so that activation energy might be given, ring breakage of the epoxy group might be carried out and it might be made to harden, it found out that it could use as a pressure sensitive adhesive sheet in an ordinary state, it could be made to be able to harden by activation energy, and the adhesion hardened material of a high bond strength could be obtained. Moreover, in the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet, it finds out that the pressure sensitive adhesive sheet which was excellent in the both sides of below a specific value then initial adhesion, and the bond strength after hardening in the Hayes value as a pressure sensitive adhesive sheet per thickness of 100 micrometers of this sheet can be obtained, and came to accomplish this invention.

[0014] That is, invention according to claim 1 is a hardened type pressure sensitive adhesive sheet hardened by grant of activation energy including the compound which induces the ring opening reaction of the resin and the aforementioned epoxy group which have adhesive polymer and an epoxy group, and is a hardened type pressure sensitive adhesive sheet characterized by the Hayes value as a pressure sensitive adhesive sheet per thickness of 100 micrometers of the above-mentioned sheet being 15% or less.

[0015] The above-mentioned adhesive polymer is constituted by acrylic polymer in invention according to claim 2. Moreover, in invention according to claim 3, the above-mentioned acrylic polymer is obtained by carrying out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent containing an acrylic monomer.

[0016] Moreover, it is characterized by the compound with which the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 4 induces the ring opening reaction of the above-mentioned epoxy group in a hardened type pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 to 3 being constituted by the optical cation reaction polymerization initiator.

[0017] By the junction method of the member concerning invention according to claim 5 It is the junction method of the member which sticks joint material on an adherend through a hardened type pressure sensitive adhesive sheet given in any of claims 1-4 they are. Before sticking joint material on an adherend, it is characterized by including the process which stiffens the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet by the polymerization reaction which activation energy is given [polymerization reaction] to the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and makes it carry out ring breakage of the epoxy group after lamination.

[0018] invention according to claim 6 -- the above -- the junction method of a member -- setting -- as activation energy -- the wavelength of less than 360nm -- having -- and optical intensity -- 5 mW/cm² The above ultraviolet rays are used.

[0019] Hereafter, the detail of this invention is explained.

The feature of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning the Hayes value this invention is as mentioned above to make the Hayes value as a pressure sensitive adhesive sheet per thickness of 100 micrometers into 15% or less. In addition, this Hayes value is JIS. K The measured value per thickness of 100 micrometers of the pressure sensitive adhesive sheet measured according to 7105 shall be said.

[0020] In this invention, as for the above-mentioned adhesive polymer, it is desirable that compatibility with the resin which has the epoxy group compounded is good, and the Hayes value before hardening from which it becomes the index of this compatibility is preferably made into 10% or less 15% or less per thickness of 100 micrometers of a pressure sensitive adhesive sheet. If the Hayes value exceeds 15%, since it will be in the state where the epoxy resin hardened with adhesive polymer though the reaction advanced in the hardening reaction of a resin which has an epoxy group dissociated, hardening of the whole sheet does not become sufficient thing, but the so-called elevation of an elastic modulus becomes small, and it may stop discovering sufficient bond strength.

[0021] That is, this invention has the feature by making both composite-ize so that the Hayes value may become below the above-mentioned specific value to have aimed at elevation of the elastic modulus after hardening, and improvement in a bond strength while it composite-izes adhesive polymer and the resin which has an epoxy group and makes sufficient initial adhesion discover by adhesive polymer.

[0022] Although especially the thickness of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning the thickness this invention of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is not necessarily limited, its range of 10-3000 micrometers is usually desirable. Even when thinner [than 10 micrometers] and activation energy, such as light and heat, is given slightly, a cure rate becomes quick too much, and when activation energy is given before lamination, sufficient initial adhesion cannot be obtained.

[0023] When the Hayes value reaches to 100%, light stops moreover, penetrating generally. On the other hand, if the thickness of

a hardened type pressure sensitive adhesive sheet exceeds 1500 micrometers, the Hayes value will reach to 100% substantially. If the thickness of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet becomes thick too much in following, for example, using light as activation energy, advance of hardening will not fully progress in the portion which light cannot reach easily. Therefore, if the thickness of a sheet exceeds 3000 micrometers preferably even if it is that case although what is necessary is just to irradiate light from both sides of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet when irradiating light as activation energy, in a part for the thickness direction center section, hardening may not fully advance.

[0024] In the adhesive polymer this invention, the above-mentioned adhesive polymer gives initial adhesion to a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and it is used in order to make it possible to use as a pressure sensitive adhesive sheet.

[0025] As long as it does not start the compound and macro phase separation which induce the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have the above-mentioned epoxy group and the conditions whose Hayes values of a pressure sensitive adhesive sheet are 15% or less per thickness of 100 micrometers may be fulfilled, adhesive polymer may have these and compatibility and may be the thing of non-compatibility. Macro phase separation shall mean the phenomenon which carries out phase separation to the compound with which adhesive polymer induces the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group completely here, the state where all the all [either or] that induces the ring opening reaction of the resin or epoxy group which has adhesive polymer and an epoxy group dissociate in the state of being transparent shall be said, and the state which only became cloudy shall mean the state by micro phase separation of differing.

[0026] About the adhesive polymer which can be used in this invention, as long as it does not start the compound and macro phase separation which induce the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group as mentioned above and the conditions whose Hayes values of a pressure sensitive adhesive sheet are 15% or less per thickness of 100 micrometers may be fulfilled, the proper amount polymer of macromolecules used for constituting a binder conventionally can be used. As an example of such adhesive polymer acrylic polymer, polyester, polyurethane, silicone, polyethers, polycarbonates, polyvinyl ethers, polyvinyl chlorides, polyvinyl acetate, and polyisobutylenes can be mentioned, and adhesive polymer may be a copolymer containing the monomer as a principal component of these polymer.

[0027] The molecular weight of adhesive polymer has a desirable large thing, the weight average molecular weight has the desirable range of 100,000-5 million, and it is 600,000-2 million preferably [it is more desirable and] to 200,000-3 million, and a pan. When the weight average molecular weight of adhesive polymer is less than 100,000, the cohesive force of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is insufficient, and a cobwebbing may be produced, it may exfoliate at the time of pasting and 5 million is exceeded, the viscosity of the constituent containing adhesive polymer and the resin which has an epoxy group becomes high, and it may stop being able to carry out sheet fabrication of it.

[0028] A thing [being commonly used as a principal component of a binder also in the various polymer mentioned above, in order to demonstrate the initial adhesion superior to conventionally, and using acrylic polymer like, since control of adhesion physical properties is easy] according to claim 2 is desirable.

[0029] About the structure of the above-mentioned acrylic polymer, especially limitation is not carried out, for example, homopolymer structure, random-copolymer structure, block-copolymer structure, alternating-copolymer structure, stereoregularity structure, multi-branching structure, a stellate pattern, arborescence structure, ladder structure, a cyclic structure, its helical structure, etc. are arbitrary.

[0030] The polymer or copolymer of an alkyl (meta) acrylate monomer (a) which contains the unit which consists of an acrylic ester (meta) 20% of the weight or more in acrylic polymer as a more desirable example of the above-mentioned acrylic polymer and which is a polymer and is the carbon numbers 1-14 of an alkyl group is mentioned.

[0031] Moreover, as the above-mentioned copolymer, the copolymer of an alkyl (meta) acrylate monomer (a), and a this alkyl (meta) acrylate monomer (a) and the vinyl monomer (b) which has the unsaturated bond which can be copolymerized is mentioned. Especially the manufacture method of such a copolymer is not limited, but may be manufactured by well-known methods, such as a radical polymerization, anionic polymerization, coordination polymerization, and photopolymerization.

[0032] As the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a), methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, n-octyl (meta) acrylate, isononyl (meta) acrylate, isomillimeter still (meta) acrylate, etc. can be illustrated.

[0033] Although it will not be limited especially if it is the compound which has the unsaturated bond in which the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a) and copolymerization are possible as the above-mentioned vinyl monomer (b), in order to raise the storage stability of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, the epoxy group contained in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet and the vinyl monomer of non-reactivity are desirable.

[0034] It is not desirable to use vinyl monomers, such as a maleic anhydride which has a carboxyl group content vinyl monomer like an acrylic acid and a methacrylic acid and an acid anhydrous frame from the above viewpoints.

[0035] As an example of the above-mentioned vinyl monomer (b), acrylonitrile (meta), N-vinylpyrrolidone, iso Volta nil (meta) acrylate, N-acryloyl morpholine, benzyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, N-vinyl caprolactone, N-vinyl piperidine, etc. can be mentioned.

[0036] The acrylic polymer which was made to carry out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent according to claim 3 which contains an acrylic monomer like, and was obtained is more preferably used as the above-mentioned adhesive polymer. In this case, acrylic polymer is obtained by the optical radical polymerization by irradiating light at a photopolymerization nature constituent. Therefore, if the above-mentioned acrylic polymer and the optical radical polymerization initiator are made to contain in a photopolymerization nature constituent with the compound which induces the

ring opening reaction of the resin and epoxy group which have an epoxy group, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet easily applied to this invention can be obtained by irradiating light.

[0037] Moreover, when an optical cation reaction polymerization initiator is used as a compound which induces the ring opening reaction of the above-mentioned epoxy group so that it may mention later, it can carry out by irradiating light also about hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet. That is, it not only can obtain the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention from the above-mentioned photopolymerization nature constituent only by adopting the single technique of irradiating light, but it can achieve hardening of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet for use further. But the light irradiated in case acrylic polymer is formed according to an optical radical polymerization in this case, and the light irradiated in case a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is stiffened need to use that from which a wavelength field differs.

[0038] Moreover, in order to induce the reaction to which ring breakage of the epoxy group is carried out, bigger energy than the case of the above-mentioned optical radical polymerization is needed. Therefore, when irradiating the light of a wavelength field 360nm or more, performing an optical radical polymerization on the occasion of the above-mentioned optical radical polymerization more preferably and inducing the ring opening reaction of an epoxy group, it is desirable to use light with a wavelength of less than 360nm.

[0039] The compound which does not start the energy transfer to the compound which must be activated by light with a wavelength of 360nm or more, and induces the ring opening reaction of an epoxy group with less than 360nm light as the above-mentioned optical radical polymerization initiator activated by the light of a wavelength field 360nm or more is desirable. As a desirable example of such an optical radical polymerization initiator For example, 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, alpha-hydroxy - An alpha and alpha'-dimethyl acetophenone, a methoxy acetophenone, Acetophenone derivative compounds, such as a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone; Benzoin ethyl ether, Benzoin ether system compound [, such as the benzoin propyl ether,]; ketal derivative compound [, such as a benzyl dimethyl ketal,]; -- halogenation ketone; -- acyl phosphoretted-hydrogen oxide; -- acyl force FONATO; -- screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- a 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide etc. can be mentioned

[0040] an acyl phosphoretted-hydrogen oxide with the absorbancy index high also in the example of the above-mentioned photopolymerization initiator to the light of the wavelength field especially exceeding 350nm, acyl force FONATO, and screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- a 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide is desirable

[0041] As a lamp used for optical irradiation in the above-mentioned optical radical polymerization, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a micro WEPU excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used, for example.

[0042] The resin which has the above-mentioned epoxy group used in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of the resin this invention which has an epoxy group is used in order to carry out ring opening polymerization and to stiffen a hardened type pressure sensitive adhesive sheet by operation of the compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group, when activation energy is given.

[0043] It will not be limited especially if it is a resin containing an epoxy group as a resin which has the above-mentioned epoxy group. For example, the bisphenol A system epoxy resin, a bisphenol F system epoxy resin, a novolak type epoxy resin, an alicyclic aliphatic epoxy resin, a glycidyl ester system compound, etc. are mentioned.

[0044] As a resin which has the above-mentioned epoxy group, a fluid high thing [as / whose viscosity in 25 degrees C is 500-100,000cps or less] is comparatively desirable. When viscosity is less than 500cps, and the cohesive force before hardening of a pressure sensitive adhesive sheet may be insufficient and it exceeds 100,000cps, as complex of adhesive polymer, it becomes hard too much, and initial adhesion may deteriorate.

[0045] In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of the compound this invention which induces the ring opening reaction of an epoxy group, hardening advances by carrying out the ring opening reaction of the epoxy group of a resin which has the above-mentioned epoxy group, and carrying out a polymerization. In order to induce the ring breakage of this epoxy group, the compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group as mentioned above is blended, and the arbitrary compounds which induce the ring breakage of an epoxy group by giving activation energy as such a compound are used.

[0046] In addition, as the above-mentioned activation energy, proper activation energy, such as light, such as ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, RF current, and heat, can be used, and it can choose according to the kind of a use and adherend etc. Since it is applicable to the adherend which thermal resistance becomes from low synthetic resin etc. preferably, light is used as activation energy, and since the energy intensity of especially less than 360nm ultraviolet rays is large, they advance ring breakage of an epoxy group promptly.

[0047] Onium salts and organometallic complexes can be mentioned as a compound which induces the reaction to which ring breakage of the epoxy group is carried out by light, such as ultraviolet rays, as a compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group by light, for example. As the above-mentioned onium salts, diazonium salt, sulfonium salt, and an iodonium salt can be mentioned, for example. Moreover, as organometallic complexes, an iron-allene complex, a titanocene complex, an aryl silanol-aluminum complex, etc. can be mentioned, for example. An optical cation reaction polymerization initiator is more preferably used as a compound which induces the reaction according to claim 4 to which ring breakage of the epoxy group is carried out like.

[0048] As the above-mentioned optical cationic polymerization catalyst, aromatic diazonium salt, an aromatic iodonium salt,

aromatic sulfonium salt, etc. can be mentioned. The compound of marketing, such as OPUTOMA SP-150 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), UVE-1014 (general electronics company make), and CD-1012 (Sartomer make), can more specifically be used.

[0049] What has an illuminant cloth is used for the wavelength of 360nm or less as a lamp used for the above-mentioned optical irradiation, for example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a micro WEPU excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used. In this case, in order to prevent surface hardening and to realize internal hardening, light 320nm or less may be cut and may be irradiated.

[0050] In this invention, as a compound which induces the ring opening reaction of the above-mentioned epoxy group, a proper compound is used according to the kind of activation energy mentioned above, for example, when activation energy is heat, especially if it is the compound which generates a proton or a carbon cation with heat, it will not be limited, but an inorganic-acid-base complex, a Lewis-acid-base complex, etc. can be used.

[0051] In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning a blending-ratio-of-coal this invention, as long as the blending-ratio of coal of the above-mentioned adhesive polymer and the resin which has an epoxy group fulfills the conditions of the above-mentioned Hayes value, although it is suitably set according to the bond strength after the initial adhesion made into the purpose, and hardening and is not limited especially, the resin which has an epoxy group is preferably blended at a rate of the 10 - 300 weight section to the adhesive polymer 100 weight section.

[0052] If sufficient bond strength may be unable to be obtained though activation energy is given and stiffened when the blending ratio of coal of a resin which has an epoxy group is under 10 weight sections, and the 300 weight sections are exceeded, the relative blending ratio of coal of adhesive polymer may be unable to fall, and sufficient initial adhesion may be unable to be obtained.

[0053] Moreover, since it changes also with the kinds about the compound which makes the ring breakage of the above-mentioned epoxy group induce, although it is not limited especially about the blending ratio of coal, it is desirable to consider as the range of 0.01 - 5 weight section to the adhesive polymer 100 weight section for example, in using the above-mentioned optical cationic polymerization catalyst. The operation which advances hardening of a resin which has an epoxy group though the ring opening reaction of an epoxy group may fully be advanced though light is irradiated, the high adhesion hardened material of a bond strength may be unable to be obtained and it blends exceeding 5 weight sections when the blending ratio of coal of an optical cationic polymerization catalyst is under the 0.01 weight section may not increase any more, but initial adhesion may decline.

[0054] Moreover, with the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention, you may blend a well-known tackifier, an extending agent, etc. suitably in the range which does not check the purpose of this invention other than the compound which induces the ring breakage of the resin and epoxy group which have the above-mentioned adhesive polymer and an epoxy group.

[0055] For example, you may add tackifiers, such as a petroleum resin of a rosin system resin, a denaturation rosin system resin, a terpene resin, terpene phenol resin, an aromatic denaturation terpene resin, C5 system, or C9 system, and a chroman resin, in order to raise the adhesiveness of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of this invention.

[0056] A rosin system resin and a petroleum resin are desirable at the point of the ability to make strong adhesive strength discover especially, when adherends are polyolefines. Moreover, you may add extending agents, such as thixotropic agents, such as thickeners, such as an acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polyisoprene rubber, and isobutylene isoprene rubber, colloidal silica, and a polyvinyl pyrrolidone, a calcium carbonate, titanium oxide, and clay, etc. in order to raise coating nature.

[0057] Furthermore, when it considers as a pressure sensitive adhesive sheet, you may add single fibers, such as organic hollow object; glass, such as organic spherule; vinylidene-chloride balloons, such as inorganic hollow object; nylon beads, such as a glass balloon, an alumina balloon, and a ceramic balloon, an acrylic bead, and a silicon bead, and an acrylic balloon, polyester, rayon, nylon, and a cellulose, etc. in order to give the shearing adhesive strength of high intensity.

[0058] Although it is possible to add a fibrous chip in a constituent when blending the above-mentioned glass fiber, the shearing adhesive strength of high intensity can be obtained very much by sinking in and carrying out the polymerization of the above-mentioned photopolymerization nature constituent etc. to a glass cloth.

[0059] It is not what is limited especially about the manufacture method of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning the manufacture this invention of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet. Various methods, such as the hot-melt method, a casting coating method, and UV polymerization method, can be used. by the casting coating method The compound which induces the ring opening reaction of the resin and epoxy group which have the above-mentioned adhesive polymer and an epoxy group is blended. As the method of fabricating the resin constituent which comes to add a tackifier etc. if needed by the proper method in the shape of a sheet, or a describing [above] UV polymerization method While fabricating the photopolymerization nature constituent containing the compound which induces the resin and the epoxy ring opening reaction which have the acrylic monomer for obtaining acrylic polymer according to an optical radical polymerization, an optical radical polymerization initiator, and an epoxy group in the shape of a sheet Proper methods, such as the method of irradiating light, carrying out the optical radical polymerization of the acrylic monomer, and making it into acrylic polymer before fabrication or after fabrication, can be used.

[0060] The describing [above] UV polymerization method is a non-solvent method, and can form easily the adhesive polymer of the with a molecular weight of 2 million or more amount of super-macromolecules in a sheet by there being no danger, such as

explosion, at the time of manufacture, and controlling the irradiation conditions of light. Therefore, since the pressure sensitive adhesive sheet which was excellent in cohesive force and initial adhesion though the epoxy resin of low molecular weight was composite-ized comparatively can be offered, UV polymerization method is desirable also in the above-mentioned various manufacture methods.

[0061] If the desirable example at the time of manufacturing the hardened type pressure sensitive adhesive sheet applied to this invention by the describing [above] UV polymerization method is given The acrylate monomer whose carbon numbers of an alkyl group are 1-14 (meta), and an acrylate (meta) monomer and the vinyl monomer which has the unsaturated bond which can be copolymerized, The optical radical polymerization initiator activated by the light of a wavelength field 360nm or more, The photopolymerization nature constituent which comes to mix the resin which has an epoxy group, and the compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group with light with a wavelength of 300nm - 360nm is prepared. The light of a wavelength field 360nm or more is irradiated, and the method of manufacturing the hardened type pressure sensitive adhesive sheet which comes to form adhesive polymer according to an optical radical polymerization into a sheet is mentioned. Thus, in the obtained hardened type pressure sensitive adhesive sheet, while the resin which has an epoxy group, and the compound which has the ring opening reaction of an epoxy group with light with a wavelength of 300-360nm have been unreacted, it will remain. Therefore, just before sticking a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, it can be made to harden easily by irradiating light with a wavelength of 300-360nm after lamination. For example, although it changes also with the wavelength and intensity of light to irradiate when the epoxy-group content in the sheet before irradiating light with a wavelength of 300-360nm obtains the hardened type pressure sensitive adhesive sheet which is 0.0001-0.01 mols/g, if a himself is recuperated for seven days at 25 degrees C immediately after irradiation when the rate of addition of an epoxy group is 0 - 30%, let the invert ratio of the epoxy group in a sheet be 50 - 100% of range.

[0062] Moreover, in order to face sticking joint material on an adherend, to make it intervene between them and to paste up, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention may be used like a pressure sensitive adhesive double coated tape with a form as it is, and may be a thing of proper base materials, such as a synthetic-resin film and cloth, currently formed in the whole surface as a binder layer at least.

[0063] As the above-mentioned base material, various nonwoven fabrics, such as a rayon system or a cellulose system, Polyethylene, polyester, cellophane, polypropylene, polystyrene, The film which consists of various synthetic resin, such as a polyimide, or a sheet, polyethylene foam, Various foams, such as an urethane foam, a neoprene foam, and a foaming vinyl chloride, The sheet which consists of various metals, such as a resin board which consists of various synthetic resin, such as polystyrene, ABS, an acrylic, polypropylene, and polyethylene, steel, stainless steel, copper, and aluminum, or a board, glass, wood, paper, cloth, etc. can be used, and it is not limited especially. Moreover, it is not restricted to what has the thin shape of a sheet, a thin tabular, etc. about the configuration of a base material, but a prismatic, a cylinder, a globular shape, the configuration that has an aspheric surface front face are arbitration.

[0064] Before sticking joint material on the junction method claim 5 of a member by the junction method of the member concerning invention of a publication at an adherend through the hardened type pressure sensitive adhesive sheet given in any of claims 1-4 they are mentioned above, it is characterized by giving activation energy after lamination and stiffening a pressure sensitive adhesive sheet. In this case, preferably, before sticking, and sticking, "it is", and before hardening of a resin which has an epoxy group by grant of activation energy is completed, it shall say. By grant of activation energy, if hardening of a resin which has an epoxy group is completed, a hardened type pressure sensitive adhesive sheet becomes hard too much, and sufficient initial adhesion cannot be obtained.

[0065] In invention according to claim 5, especially about the above-mentioned activation energy, it is not limited, but as mentioned above, arbitrary energy, such as light and heat, can be used. But when sticking the adherend and joint material which consist of heat-resistant weak synthetic resin etc., it is desirable to use light and it can prevent the heat deterioration of an adherend or joint material by it. Or when sticking the adherend and joint material which degradation by light tends to produce, it is desirable as activation energy to use heat.

[0066] In the more desirable example of this invention, light is used as the above-mentioned activation energy, and the optical cation reaction polymerization initiator mentioned above is used as a compound which induces the ring opening reaction of an epoxy group in that case. In this case, when an optical radical polymerization is carried out, it is obtained and the photopolymerization nature constituent according to claim 3 which contains an acrylic monomer like is constituted as adhesive polymer, light is irradiated at the above-mentioned photopolymerization nature constituent, and irradiation of light can perform both the process which obtains acrylic polymer, and the process which advances hardening on the occasion of use of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet.

[0067] Moreover, as activation energy, when using light, it has the wavelength of less than 360nm like [it is desirable and] the publication to a claim 6, and optical intensity is 5 mW/cm². The above ultraviolet rays are used. Since the light of the wavelength exceeding 360nm is not enough as energy intensity, hardening may take time, and it is 5 mW/cm². When the ultraviolet rays of the optical intensity of the following are used, a long time may be similarly needed for hardening.

[0068] In addition, since light is irradiated by neither joint material nor the adherend when preceding joining joint material to an adherend, irradiating light and advancing hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, degradation by the light of joint material or an adherend can be prevented. Therefore, in case the adherend and joint material which degradation tends to produce by irradiation of light are joined, it is desirable to irradiate light beforehand as mentioned above at a hardened type pressure sensitive adhesive sheet. moreover -- the case where either an adherend or joint material tends to deteriorate by light,

and another side cannot deteriorate easily due to light -- the member of this another side -- a hardened type pressure sensitive adhesive sheet is stuck on a side, and light is irradiated and it may stick on the member of the appropriate method of Norikazu Gokami

[0069] Although it can use for various adhesion uses, since the bond strength of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning a use this invention increases after hardening processing, it is suitable for the use asked for endurance, such as building materials with which sufficient bond strength is demanded, a member for home electronics, and a member for automobiles.

[0070]

[Example] this invention is clarified by giving the un-limiting-example of this invention hereafter.

[0071] Within 2L separable flask, 2-ethylhexyl acrylate 50g, (Example 1) 25g of N vinylpyrrolidone, and an epoxy resin (oil-ized shell epoxy company make --) tradename: -- as Epicoat 828 25g and an optical radical polymerization initiator -- screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - a 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide (the product made from Ciba-Geigy --) Tradename: Carry out bubbling of Irgacure 1700 0.1g and the 0.5g (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename: OPUTOMA SP-170) of the optical cationic polymerization catalysts for 20 minutes using nitrogen gas after carrying out stirring mixture until it becomes uniform. Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0072] Coating of the above-mentioned photopolymerization nature constituent was carried out so that a front face might serve as thickness of 300 micrometers on the polyethylene-terephthalate film by which mold release processing was carried out, and the coating side was further covered with another transparent polyethylene-terephthalate film with which mold release processing of the front face was carried out. Thus, the optical intensity is the near ultraviolet ray which uses the fluorescent lamp which has the maximum luminescence wavelength in 400nm for the obtained layered product, and does not contain substantially the light of a wavelength field 360nm or less 1 mW/cm² As it became, it irradiated for 5 minutes, and the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was obtained.

[0073] About the Hayes value per thickness of 100 micrometers of the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet, it is JIS. It was 0.2 (%) when measured according to K7105. The above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet. It starts in a 25mmx25mm size. Width of face of 25mm, a length of 100mm, A stainless steel board with a thickness of 2mm (it considers as Adherend A SUS304 and the following.) It lays upwards, light is irradiated for 60 seconds at a hardened type pressure sensitive adhesive sheet using a high pressure mercury vapor lamp so that mW [of the optical intensity of 300nm - 350nm / 25 / /] may be set to 2 cm, and they are lamination and a shearing adhesive strength measurement test piece (it considers as a test piece A hereafter.) about still more nearly another adherend A on it. It obtained.

[0074] Moreover, the above-mentioned hardened type pressure sensitive adhesive sheet. It lays on a stainless steel board (it considers as Adherend B SUS304 and the following.) with width of face of 25mm, a length [of 100mm], and a thickness of 0.05mm, and the optical intensity of 300nm - less than 350nm is 25 mW/cm². Light which becomes was irradiated for 60 seconds at the hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and lamination and T type ablation force measurement test piece (it considers as a test piece B hereafter.) were further obtained for another adherend B on it.

[0075] After 5 minutes pass the above-mentioned test piece A and a test piece B from immediately after lamination, as an initial bond strength, a test piece A is used and a test piece B is used for shearing adhesive strength, and it is JIS about T type ablation force. Z It measured according to 0237.

[0076] Moreover, after recuperating oneself for seven days at 25 degrees C from lamination, as a bond strength after a regimen, the test piece A was used and T type ablation force was measured for shearing adhesive strength using the test piece B. A result is shown in the following table 1.

[0077] (Example 2) Within 2L separable flask, it is glycidyl methacrylate 25g, 75g (oil-ized shell epoxy company make, tradename: Epicoat 828) of epoxy resins, and an optical radical polymerization initiator. Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - By carrying out bubbling of 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide 0.10g and the 0.5g (the Asahi Denka Kogyo K.K. make, tradename: OPUTOMA SP-170) of the optical cationic polymerization catalysts for 20 minutes using nitrogen gas, after carrying out stirring mixture until it becomes uniform, dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0078] If it removed having used the above-mentioned photopolymerization nature constituent, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of 0.1% of Hayes values was produced and evaluated like the example 1. A result is shown in the following table 1.

[0079] Within 2L separable flask, glycidyl methacrylate 40g, (Example 3) 30g (oil-ized shell epoxy company make, tradename: Epicoat 828) of epoxy resins, 30g (the New Japan Chemical Co., Ltd. make, tradename: RIKAREJIN BPO-60E) of epoxy resins, as an optical radical polymerization initiator -- screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide 0.10g and an optical cationic polymerization catalyst (the Asahi Denka Kogyo K.K. make --) tradename: -- OPUTOMA SP-170 -- carrying out bubbling of the 0.5g for 20 minutes using nitrogen gas, after carrying out stirring mixture until it becomes uniform Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0080] If it removed having used the above-mentioned photopolymerization nature constituent, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of 2.0% of Hayes values was produced and evaluated like the example 1. A result is shown in the following table 1.

[0081] Within 2L separable flask, glycidyl methacrylate 40g, (Example 1 of comparison) 30g (oil-ized shell epoxy company

make, tradename:Epicoat 1004) of epoxy resins, 30g (Kyoisha chemistry company make and tradename:EPORAITO400E) of epoxy resins, as an optical radical polymerization initiator -- screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted-hydrogen oxide 0.10g and an optical cationic polymerization catalyst (the Asahi Denka Kogyo K.K. make --) tradename: -- OPUTOMA SP-170 -- carrying out bubbling of the 0.5g for 20 minutes using nitrogen gas, after carrying out stirring mixture until it becomes uniform Dissolved oxygen was removed and the photopolymerization nature constituent was obtained.

[0082] If it removed having used the above-mentioned photopolymerization nature constituent, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet of 15.7% of Hayes values was produced and evaluated like the example 1. A result is shown in the following table 1.

[0083] Composition of the hardened type pressure sensitive adhesive sheet in examples 1-3 and the example 1 of comparison, and the Hayes value and bond strength per above-mentioned thickness of 100 micrometers are collectively shown in Table 1 of the evaluation following.

[0084]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
(メタ) アクリル モノマー (重量部)	2-エチルヘキシルアクリレート	50			
	N-ビニルピロリドン	25			
	グリシジルメタクリレート		25	40	40
エポキシ樹脂 (重量部)	エビコート 828	25	75	30	
	エビコート 1004				30
	リカレジン BPO-60E			30	
	エポライト 400E				30
光カチオン重合 触媒 (重量部)	オプトマー SP-170	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化型粘接着シートのヘイズ値		0.2	0.1	2.0	15.7
接 着 強 度 (初期)	T型剝離力 [kg/2.5cm]	0.5	0.7	0.6	0.6
	剪断接着力 [kg/cm ²]	1.4	1.1	0.7	0.6
接 着 強 度 (養生後)	T型剝離力 [kg/2.5cm]	1.0	1.1	1.0	0.6
	剪断接着力 [kg/cm ²]	9.5	11.6	17.0	0.5

[0085] Since Epicoat 1004 and EPORAITO 400E are blended with glycidyl methacrylate as mentioned above as an epoxy resin in the example 1 of comparison so that clearly from Table 1, probably because the Hayes value per 100 micrometers of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet was as high as 15.7%, ***** it irradiates light and recuperates itself at 25 degrees C for seven days -- both T type ablation force and shearing adhesive strength -- although -- it turns out that it hardly increases, therefore sufficient bond strength cannot be obtained

[0086] on the other hand, the thing for which a himself is recuperated for seven days at 25 degrees C after optical irradiation in the examples 1-3 -- both T type exfoliation force and shearing adhesive strength -- although -- it was increasing remarkably Therefore, by making the Hayes value of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet into 15% or less according to this invention shows it not only excels in initial adhesion, but that it can raise a bond strength sharply by making it harden.

[0087]

[Effect of the Invention] In the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 1, including the compound which induces adhesive polymer, the resin which has an epoxy group, and epoxy ring opening reaction, since the Hayes value as a pressure sensitive adhesive sheet per thickness of 100 micrometers of a sheet is 15% or less, sufficient initial adhesion is not only demonstrated by operation of adhesive polymer, but grant of activation energy hardens certainly and it can obtain the high adhesion hardened material of a bond strength.

[0088] Therefore, since a bond strength can be remarkably raised by being able to work eye tacking etc. easily and giving activation energy before lamination or after lamination by using the initial adhesiveness which was excellent by using the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 1, the bonding strength of a lamination portion can be raised effectively.

[0089] And in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 1, since initial adhesion is excellent as mentioned above, it can use suitable for use of the adherend which does not carry out severe processes,

such as an elevated-temperature high-pressure press or prolonged heating, and cannot bear such conditions since ** is also good, or joint material. Therefore, it can use for joining an extensive adherend and joint material.

[0090] Moreover, in invention according to claim 2, since acrylic polymer is used as the above-mentioned adhesive polymer, the outstanding initial adhesion is shown and control of adhesion physical properties also becomes easy.

[0091] Since the above-mentioned acrylic polymer is obtained by carrying out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent containing an acrylic monomer according to invention according to claim 3, the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention can be easily obtained by blending the compound which induces the resin and the epoxy ring opening reaction which have the above-mentioned epoxy group into this photopolymerization nature constituent. In addition, when using what uses light as activation energy, for example, an optical cation reaction polymerization initiator, as a compound which induces the reaction to which ring breakage of the above-mentioned epoxy group is carried out, it is. From the process which prepares a photopolymerization nature constituent and manufactures a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, it pastes up using a hardened type pressure sensitive adhesive sheet, and it can carry out using the single means of irradiation of light until it results in the process which stiffens a hardened type pressure sensitive adhesive sheet.

[0092] With the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning invention according to claim 4, as a compound which makes the ring opening reaction of the above-mentioned epoxy group induce, since the optical cation reaction polymerization initiator is used, hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet can be advanced only by irradiating light in front of lamination or after lamination. It can use suitable for junction of the adherend which consists of synthetic resin which follows, for example, has a problem in thermal resistance, or joint material.

[0093] By the junction method of the member concerning invention according to claim 5 Since lamination can be easily performed using the initial adhesion which was excellent in the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention since the hardened type pressure sensitive adhesive sheet was stiffened by the polymerization reaction to which activation energy is given after lamination and ring breakage of the epoxy group is carried out before sticking joint material on an adherend through the hardened type pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention or, severe adhesion processing conditions, such as an elevated-temperature high-pressure press or prolonged heating, are not required, but junction work can be carried out. And by grant of activation energy, since a hardened type pressure sensitive adhesive sheet hardens promptly, the bond strength of a joint portion can be raised easily and certainly.

[0094] By the junction method of the member concerning invention according to claim 6, it has the wavelength of less than 360nm as activation energy, and optical intensity is 5 mW/cm². Since the above ultraviolet rays are used, irradiation of light can perform promptly polymerization reaction to which ring breakage of the above-mentioned epoxy group is carried out, therefore hardening of a hardened type pressure sensitive adhesive sheet can be advanced much more promptly.

[Translation done.]